

电位滴定法测定甲醛含量

一、前言

甲醛作为一种重要的有机化工原料，在多个领域如木材加工、建筑材料、纺织品处理、医药制造以及食品加工等都有广泛应用。然而，甲醛同时也是一种对人体健康和环境具有潜在危害的化学物质。它具有强烈的刺激性气味，能够通过呼吸道、皮肤等途径进入人体，长期接触甲醛可能导致多种健康问题，在环境中，甲醛的释放也会对空气质量和生态平衡造成负面影响。

因此，准确测定甲醛含量对于保障人体健康、保护环境以及确保产品质量至关重要。依据 GB/T 685-2013 化学试剂甲醛溶液和 GB/T 9009-2011 工业用甲醛溶液中规定，甲醛含量的测定是依据手工滴定法，依据百里香酚酞指示剂由蓝变无色的点来判断终点，这种判断方式存在主观偏差；在 GB/T 9009-2011 工业用甲醛溶液的附录 B 中规定使用电位滴定法，其规定终点是 PH 为 9.3 左右，并未规定具体的 PH 值点，终点滴定模式对电极性能要求非常高，电极斜率满足 97% 以上，且使用前需要对其进行电极校对。

本次方案使用海能的 **T860 电位滴定仪** 创新性的使用动态滴定模式测试甲醛含量，通过测量电极电位的变化来确定滴定终点，从而实现对甲醛含量的准确测定，而且进行了两种滴定模式的数据对比。证明该方法具有诸多优点：首先，电位滴定法的准确性较高，能够提供较为精确的测量结果，极大的克服了手工滴定法的弊端；其次，该方法较终点滴定模式对电极的性能要求低，成本低，检测速度快；此外，电位滴定法操作简便，实验流程相对简单，省时省力。如果大规模样品的分析检测，可以使用海能 **T960 电位滴定仪搭配自动进样器**，批量化处理样品，能够满足不同行业对甲醛含量测定的高效需求。本方案旨在为相关领域提供一套科学、规范、可靠的电位滴定法测定甲醛含量的操作指南，同时，我们也期待本方案能够在实践中不断得到完善和发展，以适应不断变化的科技水平和行业需求。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T860 全自动电位滴定仪，9141PH 玻璃复合电极，10mL 滴定管，万分之一分析天平，容量瓶等

2.2、试剂

基准无水碳酸钠，浓硫酸，无水亚硫酸钠，pH=4.01、6.86、9.18 的缓冲液

三、实验方法

3.1、实验过程

3.1.1、试剂配制

1) $c(1/2H_2SO_4)=1mol/L$: 准确量取 30mL 浓硫酸, 缓缓注入 1000mL 水中, 冷却, 摇匀。按照 GB/T 601, 称取适量烘干的无水碳酸钠进行标定。

2) 亚硫酸钠溶液 (126g/L): 准确称取 126g 无水亚硫酸钠, 加入适当去离子水溶解, 并转移至 1000mL 容量瓶中, 定容摇匀。

3.1.2、终点滴定模式测定

1) 准备过程: 用 pH=4.01、6.86、9.18 的缓冲液校对 pH 电极。

2) 空白实验测试: 加入 50mL 配制好的亚硫酸钠溶液于滴定杯中, 放置电位滴定台上, 开启搅拌, 使溶液混合均匀。启动编辑好的甲醛含量空白测定的方法, 滴定至 pH=9.4, 仪器自动记录消耗的硫酸的滴定体积, 此为空白体积 V_0 。

3) 测试过程: 利用差量法准确称取一定质量的待测试样, 加入装有 50mL 亚硫酸钠的滴定杯中, 放置电位滴定台上, 开启搅拌, 使样品混合均匀。启动编辑好的测试甲醛含量的方法, 滴定至 pH=9.4, 记录消耗的硫酸的滴定体积, 仪器自动计算样品的甲醛含量。

3.1.3、动态滴定模式测试

1) 空白实验测试: 加入 50mL 配制好的亚硫酸钠溶液于滴定杯中, 放置电位滴定台上, 开启搅拌, 使溶液混合均匀。启动编辑好的甲醛含量空白测定的方法, 滴定至电位突跃点结束滴定, 仪器自动记录消耗的硫酸的滴定体积, 此为空白体积 V_0 。

2) 测试过程: 利用差量法准确称取一定质量的待测试样, 加入装有 50mL 亚硫酸钠的滴定杯中, 放置电位滴定台上, 开启搅拌, 使样品混合均匀。启动编辑好的测试甲醛含量的方法, 滴定至电位突跃点, 停止滴定, 记录消耗的硫酸的滴定体积, 仪器自动计算样品的甲醛含量。

3.2、仪器参数

3.2.1、终点滴定 T860 全自动滴定仪参数设置如表 1 和表 2 所示:

1) 终点滴定空白 T860 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示:

滴定类型:	终点滴定	方法名:	甲醛空白含量测定
滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	g
工作电极:	pH 复合电极	参比电极:	无
搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s

快滴平衡时间:	4s	快滴平衡电位:	1mv
慢滴平衡时间:	6s	慢滴平衡电位:	1mv
慢滴体积:	0.02mL	快滴体积:	0.02mL
滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL
终点值 (pH):	9.4 (延时 15s)	预控值:	无
滴定剂名称:	硫酸	理论浓度:	1mol/L

表 1 终点滴定空白测定实验滴定仪参数设置

2) 终点滴定试样 T860 全自动滴定仪参数设置如表 2 所示:

滴定类型:	终点滴定	方法名:	甲醛含量测定
滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	g
工作电极:	pH 复合电极	参比电极:	无
搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s
快滴平衡时间:	4s	快滴平衡电位:	1mv
慢滴平衡时间:	6s	慢滴平衡电位:	1mv
慢滴体积:	0.02mL	快滴体积:	0.2mL
滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	40mL
终点值 (pH):	9.4 (延时 15s)	预控值:	9.8
计算公式:	$(V1-B)*C*30.03/10m$	显示单位:	%
滴定剂名称:	硫酸	理论浓度:	1mol/L

表 2

终点

滴定试样测定实验滴定仪参数设置

3.2.2、动态滴定 T860 全自动滴定仪参数设置如表 3 和表 4 所示:

1) 空白参数设置如下表:

滴定类型:	等量滴定	方法名:	甲醛空白含量测定
-------	------	------	----------

表 3 动态滴定空白测定实验滴定仪参数设置	滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	g
	工作电极:	pH 复合电极	参比电极:	无
	搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s
	电极平衡时间:	4s	电极平衡电位:	1mv
	滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL
	电位突跃量:	100	预控值:	无
	每次添加体积:	0.02	结束后滴定体积:	0
	滴定剂名称:	硫酸	理论浓度:	1mol/L

）试样参数设置如下表：

滴定类型:	动态滴定	方法名:	甲醛含量测定
滴定管体积:	10mL	样品计量单位:	g
工作电极:	pH 复合电极	参比电极:	无
搅拌速度:	7	预搅拌时间:	5s
电极平衡时间:	4s	电极平衡电位:	1mv
滴定前平衡电位:	10mV	结束体积:	20mL
电位突跃量:	200	预控值:	无
最小添加体积:	0.02	计算公式:	$(V1-B)*C*30.03/10m$
滴定剂名称:	硫酸	理论浓度:	1mol/L

4 动态滴定试样测定实验滴定仪参数设置

四、结果与讨论

4.1、实验结果

4.1.1、经过分析检测，甲醛样品使用终点滴定模式测试(终点设置 9.4) 结果如下表：

表 5 终点滴定模式测试结果

样品名称	取样量 (g)	$c(1/2H_2SO_4)/mol/L$	滴定体积 V_1/mL	空白体积 V_0/mL	含量 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1#	2.1343	1.1141	15.920	0.200	24.642	24.617	

	2.2516		16.750		24.592		
2#	1.4266	0.3869	14.270	0.340	32.997	33.047	0.214
	1.2838		12.900		33.097		
3#	1.1033		30.060		31.308	31.375	0.300
	0.8041	22.120	31.441				

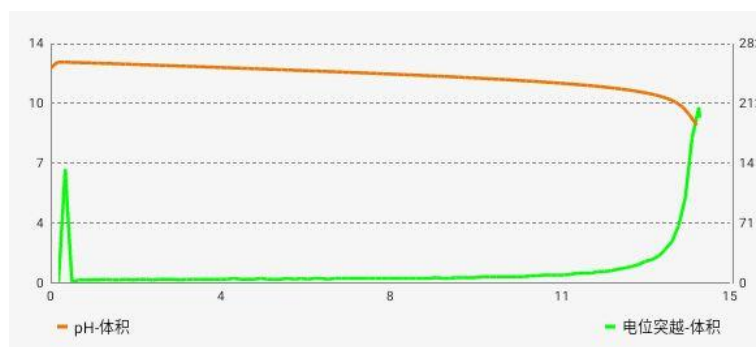
4.1.2、经过分析检测，动态滴定模式测试结果如下表：

表 6 动态滴定测试结果

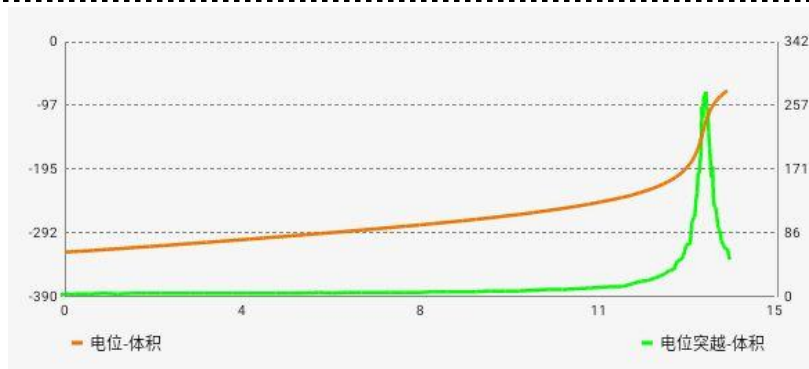
样品名称	取样量 (g)	c(1/2H ₂ SO ₄) /mol/L	滴定体积 V ₁ /mL	空白体积 V ₀ /mL	含量 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1#	1.8032	1.1141	13.376	0.06	24.707	24.690	0.063
	1.7636		13.074		24.688		
	2.4180		17.894		24.676		
2#	1.2702		12.776		33.493	33.441	0.156
	1.1267		11.322		33.442		
	1.2891		12.925		33.389		
3#	1.0496		9.878		31.296	31.322	0.117
	2.0212		18.998		31.348		

4.2、滴定图谱

4.2.1、终点滴定模式图谱：



4.2.1、终点滴定模式图谱：



4.3、结论

该方案旨在建立一种准确、可靠和高效的电位滴定方法用于测定甲醛含量。经过电位滴定法的两种模式，动态滴定和终点滴定模式的测试结果基本一致，动态滴定测试结果的 RSD 值更小，证明此方案的可行性。动态滴定模式无需进行电极校对，具有高效、准确、重复性好、适用性广等优点，可作为甲醛测定的标准方法，为甲醛产品质量控制和生产管理提供强有力的技术支持。未来，该方法更可广泛应用工业甲醛溶液、镀铜液、标本防腐液等复杂有色的样品中甲醛含量的测定。

参考文献

- [1] GB/T 685-2013 化学试剂甲醛溶液[S].
- [2] GB/T 9009-2011 工业用甲醛溶液[S].

注意事项

- 1、甲醛含量测定依据 GB/T 685-2013 化学试剂甲醛溶液，按照标准规定终点是百里香酚酞由蓝变无色的点，此时 PH 值在 9.4，但是不同电极性能稍有差别，需要根据百里香酚酞变色点适当调整。
- 2、使用终点滴定模式测试样品前，需要进行电极的标定，且保证斜率在 97%以上，如果斜率不满足要求，请及时更换。
- 3、该方案验证了终点滴定和动态滴定两种判断终点的方式，由数据对比看出，测试结果基本一致，客户可根据需要选择。动态滴定模式优点：靠电位突跃判断终点，终点明显，不需要指示剂，对电极性能要求不高；终点滴定优点：复合标准要求。